

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平9-500861

(43)公表日 平成9年(1997)1月28日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	
C 3 0 B 29/36		7202-4G	C 3 0 B 29/36	A
H 0 1 L 21/322		9277-4M	H 0 1 L 21/322	K
29/161		9054-4M	29/163	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平7-505534
 (86) (22)出願日 平成6年(1994)7月21日
 (85)翻訳文提出日 平成8年(1996)1月29日
 (86)国際出願番号 PCT/EP94/02400
 (87)国際公開番号 WO95/04171
 (87)国際公開日 平成7年(1995)2月9日
 (31)優先権主張番号 P4325804.2
 (32)優先日 1993年7月31日
 (33)優先権主張国 ドイツ (DE)
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), F I, J P, U S

(71)出願人 ダイムラーベンツ アクチエンゲゼルシャフト
 ドイツ連邦共和国 D-70546 シュツットガルト (番地なし)
 (71)出願人 フラウンホーファーゲゼルシャフト ツル フェルデルング デル アンゲヴァンテン フォルシュング エー. ファウ.
 ドイツ連邦共和国 D-80636 ミュンヘン レオンロートシュトラッセ 54
 (72)発明者 ニーマン, エッケハルト
 ドイツ連邦共和国 D-63447 マインタール ヘッセンリング 23
 (74)代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外3名)
 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高低抗炭化ケイ素の製法

(57)【要約】

本発明の目的は、低抵抗出発材料から高抵抗S i Cを製造する方法である。これは、有力な窒素-不純物の浅いドナー準位を3価の元素の添加により過剰補償し、その際に、このドーピングを、伝導タイプをn-伝導からp-伝導に変える濃度でS i C中に組み込み、かつ更に、S i C中のその禁制帯のほぼ中央にドナー準位を有する遷移金属元素を添加し、それによって、過剰のアクセプタ準位が再び補償されるので、より高い比抵抗が得られることとなる。

【特許請求の範囲】

1. 低抵抗出発材料からの高抵抗SiCの製法において、有力な窒素-不純物の浅いドナー準位を浅いアクセプタ準位を有する3価の元素の添加により過剰補償し、その際に、このドーピングを、伝導タイプをn-伝導からp-伝導に変える濃度でSiC中に組み込み、かつ更に、SiC中のその禁制帯のほぼ中央にドナー準位を有する遷移金属元素を添加し、それによって、過剰のアクセプタ準位が再び補償されるので、より高い比抵抗が得られることを特徴とする、高抵抗SiCの製法。

2. 浅いアクセプタ準位を有するドーピング物質として第3主族からの元素を使用することを特徴とする、請求項1記載の方法。

3. 浅いアクセプタ準位を有するドーピング物質として、アルミニウム(A1)元素を使用することを特徴とする、請求項1又は2記載の方法。

4. 遷移金属元素としてバナジウム(V)を使用することを特徴とする、請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

5. 3価のドーピング物質の濃度を、5価の不純物の濃度よりも2~30%高くなるように選択することを特徴とする、請求項1から4までのいずれか1項記載の方法。

6. 遷移金属元素の濃度を、3価及び5価のドーピング物質の濃度の差よりも少なくとも2倍高くなるように選択することを特徴とする、請求項1から5までのいずれか1項記載の方法。

7. 3価のドーピング物質及び遷移金属元素を、製造工程の最初に、一緒に添加することを特徴とする、請求項1から6までのいずれか1項記載の方法。

8. ドーピング物質を順次に添加し、その際、最後のドーピング物質の添加の前に電荷担体濃度の測定を実施することを特徴とする、請求項1から6までのいずれか1項記載の方法。

9. 僅かな割合の電氣的に活性な不純物が存在し、その際に、ドーピング特性を有する不純物が有力であり、全ての電氣的に活性な不純物の全量を超える量での遷移金属元素の導入の工程を、単結晶の製造の前に実施することを特徴とする

、請求項1から8までのいずれか1項記載の方法。

10. 単結晶の製造を僅かな完全結晶の昇華により行い、その際、同時に、ドーピング物質が気相中で得られ、かつSiC単結晶の基板上に沈積し、かつこの電氣的に活性なドーピング物質が昇華工程により導入された不純物よりも高い濃度を有することを特徴とする、請求項1から9までのいずれか1項記載の方法。

11. その濃度が約 $5 \cdot 10^{16}$ 原子/cmである窒素から主になる電氣的に活性な不純物を有し、その

際、この材料が300°Kで少なくとも 10^8 オーム・cmの比抵抗を有する、請求項1記載のSiC結晶において、浅いアクセプタ準位を有する3価の元素の添加によって、有力な窒素-不純物の浅いドナー準位を過剰補償し、その際に、このドーピングを、伝導タイプをn-伝導からp-伝導に変える濃度で、SiC中に組み込み、かつSiCのその禁制帯のほぼ中央にドナー準位を有する遷移金属元素が存在していて、それによって、過剰のアクセプタ準位が再び補償されるので、より高い比抵抗が得られることを特徴とする、請求項1記載のSiC結晶。

12. 六方晶結晶構造を有することを特徴とする、請求項1から11までのいずれか1項記載のSiC結晶

13. 立方晶結晶構造を有することを特徴とする、請求項1から11までのいずれか1項記載のSiC結晶

【発明の詳細な説明】

高抵抗炭化ケイ素の製法

本発明は、請求項1項記載の上位概念による高抵抗SiCの製法に関する。

結晶形のSiCは、半導体材料の特性を有し、かつ種々異なる半導体構成成分において、ますます使用されてきている。多くの使用のために、基板、すなわち出発結晶が、高抵抗材料からなるディスクであることが望ましい。従って、この単結晶ディスクを、その全てが電氣的に絶縁されている多数の個々の構成成分のための共通の基板として使用することができる。例えば純粋なSiを用いて実施された多くの方法、すなわち、詳細には、熱い酸化物(thermischen Oxid)を用いるマスキング技術、イオン注入、構造のドライエッチング、エピタキシャル成長及び接触(Kontaktieren)は、SiCに転用することができる。

SiCの禁制帯における深い準位(tiefen Niveaus)を有する欠陥を理解することは、未だに非常に不完全である。例えば、SiC中の遷移金属に関して、その欠陥構造についても(置換的又は介在的)、その推測される電氣的活性についても、エネルギー的に伝導帯のかなり下方に位置している状態を有する欠陥箇所(S

törstellen)以外、あまり知られていない。SiCの

重要な特徴は、その多種性、すなわち多くの変態でのその存在である。電子的に使用するために、3.0 eVの禁制帯を有する六方晶4H-及び6H-SiC及び2.4 eVの禁制帯を有する立方晶3C-SiCは重要である。るつぽから得られたSiCにおいて実質的に避けられないチタン-不純物の準位状態に関しては、殊に非常に僅かしか知られていない。しかし、深いエネルギー準位を有する不純物の認識及び制御は、SiCを基礎とする光電子工学的及び電子工学的構成成分の品質を保証するために絶対に必要である。

刊行物: J. Schneider, H. D. Müller, K. Maier, W. Wilkening, F. Fuchs, A. Dörnen, S. Leibenzeder 及び R. Stein, Appl. Phys. Lett., 56(1990)1184頁からは、SiC-結晶中のバナジウム不純物が、エネルギー的に深い準位を有する両性不純物として生じうることが知られてい

る。このことは、バナジウムの少なくとも3つの異なる電荷状態がSiC中に生じることを意味している。バナジウムによって、2つの新たな準位が禁制帯中に生じる。このことに基づいて、SiC中のバナジウムが少数キャリアのライフタイムを減少させうると予想された。後の刊行物：K.Maier, J.Schneider, W.Wilkening, S.Leibenzeder及びR.Stein, "Electron spin resonance studies of transition metal deep level impurities in SiC, Materials Science and Engineering B11" (1992)27~30頁でも、これらの準位を試験

している。この刊行物も、これを電氣的に補償する(kompensieren)ために、かつ高抵抗SiCを製造するために、不純物を、目的に合致して、pドーピングされた4H-及び6H-SiC中に入れることができるというような指示を与えていない。

米国特許(US)第3344071号明細書からは、溶融から得られるGaAs-結晶から、クロムでの目的に合ったドーピングにより、高抵抗材料を製造できることが知られている。n形GaAsにおいて、付加的に、アクセプタとして作用する物質を添加すべきである。

SiCの場合において、浅い(flacher)欠陥箇所の作用を相殺し、かつ高抵抗材料を得ることができることは、従来公知ではなかった。

本発明は、高い抵抗性を有するSiCを製造するという課題を基礎とし、その際、不純物の影響を補償すべきである。

この課題は、請求項1記載の特徴部に記載された特徴を用いて解決される。

請求項1の目的物は、高温のために使用することができる材料、例えばSiCも、十分に高い抵抗で製造することができるという利点を有する。それを用いて、SiCからなるラテラル構成成分を、絶縁SiC上に製造することができる。次いで、これらの構成成分を、より高い周囲温度でも使用することができる。

SiCを有する高抵抗材料を入手するための難点は、レリー(Lely)による慣例の昇華法で、非常に多量の窒素が不純物として六方晶格子中へ組み込まれることにある。この窒素は、材料の伝導性を伝導帯中への電子放出により非常に著し

く高める、浅いドナー準位を有する。SiC中のバナジウムは、同様に、ドナー準位を有するので、これを浅いトラップの補償のために使用することはできない。この理由から、ここでは、バナジウムの深いトラップを十分に利用することが提案される。それというのも、これらは、六方晶SiCの禁制帯のほぼ中央にあるからである。従って、先ず、窒素のドナー準位をアルミニウムドーピングにより、僅かに過剰補償する(überkompensiert)。3価のドーピング物質の濃度を、5価の不純物の濃度よりも2~30%高くなるように選択する。次いで、アルミニウムの電氣的に活性な浅いアクセプタ準位は、最終的に、バナジウムの深いドナー準位により完全に補償されうる。このために、遷移金属元素の濃度を、3価及び5価の不純物(Fremdatome)の濃度の差よりも特に少なくとも2倍高くなるように選択する。伝導性のために、バナジウムの過剰補償は、再び役に立たない。それというのも、その準位は、熱的に活性化し得ないほど深くにあるからである。

本発明の有利な実施態様において、 $5 \cdot 10^{16} / \text{ccm}$ の窒素での残留バックグラウンドドーピングを有

する単結晶6H-SiCからなるディスクを使用する。pドーピングを、 $1 \cdot 10^{17} / \text{ccm}$ の濃度を有するアルミニウムを用いて実施する。バナジウムドーピングは、 $2 \cdot 10^{17} / \text{ccm}$ である。本発明によるドーピングの方法とは無関係に、比抵抗は、 300°K で少なくとも 10^8 オーム・cmである。

本発明により、もちろん、僅かな割合の電氣的に活性な不純物が存在するように調節し、その際、ドーピング特性を有する不純物が有力である(vorherrschen)。遷移金属元素の導入の際に、全ての電氣的に活性な不純物の全量を超えるドーピング量を用いて操作する。

本発明のもう一つの実施態様において、ドーピングを、単結晶の製造の前に実施する。このために、単結晶SiCをレリーの昇華法により製造する。使用された多結晶出発結晶は、特に、金属性バナジウム及びアルミニウムを含有する。すなわち、3価のドーピング物質及び遷移金属元素を、製造工程の最初に、一緒に添加する。方法の一変法において、金属性バナジウム及びアルミニウムを別々に

蒸発させる。これは、ドーピング物質を順次に添加することを容易に思い起こさせ、その際、最後のドーピング物質の添加の前に、電荷担体濃度の測定を実施することは有利である。この際にも、単結晶の製造は、僅かな完全結晶の昇華により行われ、その際、同時に、ドーピング物質が気相中

で得られ、かつSiC単結晶の基板上に沈積し、かつこの電氣的に活性なドーピング物質は昇華工程により導入された不純物よりも高い濃度を有する。

本発明のためのもう一つの重要な方法において、SiC基板上に、エピタキシーにより、もう一つの単結晶SiC層(3C-SiC)を析出させる。バナジウムを、塩化バナジウム又は金属有機化合物を用いて、CVD法によって施与する。バナジウムでのドーピングは、最初の例と同様に、 $2 \cdot 10^{17} / \text{ccm}$ である。

これによって、SiCの薄い高抵抗層が生じる。更に有利な方法で、薄層は、バナジウム及びアルミニウムのイオン注入によっても、高い抵抗性にされる。

SiC構成成分のカプセルとしても、高抵抗材料は適当である。基板ディスクは、そのままで、構成成分のいわゆるパッケージング(Packaging)のための基礎板として適当である。同じことが、接触のためにも当てはまり、その際、基板ディスクは、機械的に安定な接触担体である。

方法は、立方晶3C-SiCにも転用できる。この構造は、エピタキシャル成長においても有利である。層の成長における不純物としての窒素は、ここでも、P-伝導をもたらすが、これは、この方法を用いて有効に抑制される。6H-SiCのバナジウムのドナー準位を基礎とし、かつ禁制帯の比較を考慮する場合に

、3C-SiCにおけるバナジウム原子のドナー準位が $E_v = 1.7 \text{ eV}$ であると評価することができる。この値は、理想的な帯中央を 0.5 eV だけ上回る。従って、バナジウムでのドーピングは、この場合にも、高い比抵抗を有するエピタキシャル3C-SiC層を生じる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No
PCT/EP 94/02400

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C30B23/02 H01L21/322 H01L29/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	7TH TRIESTE SEMICONDUCTOR SYMPOSIUM ON WIDE-BAND-GAP SEMICONDUCTORS, TRIESTE, ITALY, 8-12 JUNE 1992, ISSN 0921-4526, PHYSICA B, APRIL 1993, NETHERLANDS, PAGE(S) 199 - 206 SCHNEIDER J ET AL 'Point defects in silicon carbide' see page 202	1,4,11
A	DE,A,40 09 837 (SHARP KK) 11 October 1990 see column 2, line 32 - column 2, line 25 see column 5, line 20 - column 7, line 49 --- -/-	1,11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 December 1994

Date of mailing of the international search report

30.12.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gelebart, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.
PCT/EP 94/02400

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, OCT. 1976, USA, VOL. 47, NR. 10, PAGE(S) 4546 - 4550, ISSN 0021-8979 SUZUKI A ET AL 'Liquid-phase epitaxial growth of 6H-SiC by the dipping technique for preparation of blue-light-emitting diodes' see page 4549, line R ---	1
A	APPLIED PHYSICS LETTERS, 19 MARCH 1990, USA, VOL. 56, NR. 12, PAGE(S) 1184 - 1186, ISSN 0003-6951 SCHNEIDER J ET AL 'Infrared spectra and electron spin resonance of vanadium deep level impurities in silicon carbide' cited in the application see abstract ---	1,11
A	17TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON DEFECTS IN SEMICONDUCTORS, GUMUNDEN, AUSTRIA, 18-23 JULY 1993, ISSN 0255-5476, MATERIALS SCIENCE FORUM, 1994, SWITZERLAND, PAGE(S) 75 - 79 REINKE J ET AL 'Magnetic circular dichroism and optically detected EPR of a vanadium impurity in 6H-silicon carbide' see page 75 ---	1
A	WO,A,89 06438 (HUGHES AIRCRAFT CO) 13 July 1989 ---	11
A	PROCEEDINGS OF THE IEEE, MAY 1991, USA, VOL. 79, NR. 5, PAGE(S) 677 - 701, ISSN 0018-9219 DAVIS R F ET AL 'Thin film deposition and microelectronic and optoelectronic device fabrication and characterization in monocrystalline alpha and beta silicon carbide' see page 684 - page 685 ---	1
A	SOVIET PHYSICS SEMICONDUCTORS, vol.21, no.9, September 1987, NEW YORK US pages 1017 - 1020 YU. A. VODAKOV ET AL 'Electrical properties of a p-n-n+ structure formed in silicon carbide by implantation of aluminum ions' see page 1017 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int: nal Application No

PCT/EP 94/02400

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-4009837	11-10-90	JP-A- 2253622	12-10-90
		JP-A- 2291123	30-11-90
		US-A- 5135885	04-08-92
WO-A-8906438	13-07-89	US-A- 5200805	06-04-93
		AU-B- 608140	21-03-91
		AU-A- 3190989	01-08-89
		DE-A- 3875246	12-11-92
		EP-A,B 0346464	20-12-89

フロントページの続き

- (72)発明者 シュナイダー、ユールゲン
ドイツ連邦共和国 D-79199 キルヒツ
アールテン ノイホイザーシュトラッセ
62
- (72)発明者 ミュラー、ハラルト
ドイツ連邦共和国 D-79856 ヒンター
ツアールテン ヴィンター—ハルデンヴェ
ーク 68
- (72)発明者 マイアー、カーリン
ドイツ連邦共和国 D-79102 フライブ
ルク ビュルガーヴェールシュトラッセ
17